

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-113654
(43)Date of publication of application : 07.05.1996

(51)Int.Cl.

C08J 3/12
C09J 9/02
C09J133/10
C09J133/10
H05K 3/38

(21)Application number : 06-276024

(71)Applicant : SOKEN CHEM & ENG CO LTD

(22)Date of filing : 14.10.1994

(72)Inventor : SUZUKI KENJI
OKADA YUKO

(54) CONDUCTIVE PARTICLE AND ANISOTROPIC CONDUCTIVE ADHESIVE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain conductive particles useful to obtain an anisotropic conductive adhesive which electrically connects circuit patterns facing each other under pressure without damaging the patterns by forming conductive layers on the surfaces of specific core particles.

CONSTITUTION: A conductive layer (e.g. formed by the electroless plating of gold on a layer formed by the electroless plating of nickel) is formed on the surfaces of core particles which comprise a polymer contg. repeating units derived from styrene and/or (meth)acrylic monomer (e.g. polystyrene cross-linked with divinylbenzene), have compression strengths of 4kgf/mm² or lower, pref. 3kgf/mm² or lower, at room temp. at a loading rate of 0.158gf/sec, and are nonplastically crushed when pressed under a pressure of 10-30kg/cm² at 120-170° C for 1-10sec. Pref. the resultant conductive particles are made to have an average particle size of 2-30μm and a CV value of 20% or lower.

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-113654

(43) 公開日 平成8年(1996)5月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 3/12	C E T			
C 0 9 J 9/02	J B B			
133/10	J D C			
	J D D			
H 0 5 K 3/38		E 7511-4E		
審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 11 頁)				

(21) 出願番号 特願平6-276024

(22) 出願日 平成6年(1994)10月14日

(71) 出願人 000202350

綜研化学株式会社

東京都豊島区高田3丁目29番5号

(72) 発明者 鈴木 健 司

埼玉県狭山市上広瀬130 綜研化学株式会社内

(72) 発明者 岡 田 裕 宏

埼玉県狭山市上広瀬130 綜研化学株式会社内

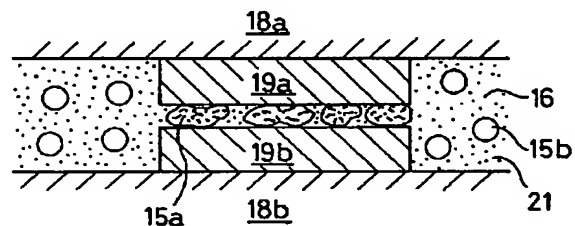
(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54) 【発明の名称】 導電性粒子および異方導電性接着剤

(57) 【要約】

【構成】 本発明の導電性粒子は、室温、負荷速度0.158 gf/秒の条件で測定した粒子の圧縮破壊強度が4 k gf/mm²以下であり、かつ120~170℃の温度で10~30 kg/cm²の圧力で1~10秒間加圧することにより非塑性的に圧潰される核材粒子の表面に導電性層を有する。また、本発明の異方導電性接着剤には、上記の導電性粒子が絶縁性接着剤中に50~5000個/mm²の量で分散されている。

【効果】 本発明の導電性粒子は、通常の加熱圧着の際の圧力で圧潰し、しかも電極あるいは基板を損傷することがない。特にITO電極が形成されたフィルム液晶の基板の異方導電性接着に用いてもITO電極等の損傷を与えない。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 室温、負荷速度0.158gf/秒の条件で測定した粒子の圧縮破壊強度が4kgf/mm²以下であり、かつ120～170℃の温度で10～30kg/cm²の圧力で1～10秒間加圧することにより非塑性的に圧潰される核材粒子の表面に導電性層を有することを特徴とする導電性粒子。

【請求項2】 導電性粒子の平均粒子径が2～30μmの範囲内にあり、かつ該粒子のCV値が20%以下であることを特徴とする請求項第1項記載の導電性粒子。

【請求項3】 核材粒子が、スチレンおよび/または(メタ)アクリル系モノマーから誘導された繰り返し単位を含む重合体粒子であることを特徴とする請求項第1項または第2項記載の導電性粒子。

【請求項4】 前記導電性粒子が、相対峙する回路基板がTCP (Tape Carrier Package) およびITO電極フィルム液晶基板である基板間の異方導電性接着に用いられる粒子であることを特徴とする請求項第1項記載の導電性粒子。

【請求項5】 室温、負荷速度0.158gf/秒の条件で測定した粒子の圧縮破壊強度が4kgf/mm²以下であり、かつ120～170℃の温度で10～30kg/cm²の圧力で1～10秒間加圧することにより非塑性的に圧潰される核材粒子の表面に導電性層を有する導電性粒子が、50～5000個/mm²の量で絶縁性接着剤中に分散されていることを特徴とする異方導電性接着剤。

【請求項6】 絶縁性接着剤が、(メタ)アクリル系樹脂接着剤からなることを特徴とする請求項第5項記載の異方導電性接着剤。

【請求項7】 絶縁性接着剤中に、二酸化珪素粉末およびシリコン樹脂粉末を含有することを特徴とする請求項第5項記載の異方導電性接着剤。

【請求項8】 導電性粒子の平均粒子径が2～30μmの範囲内にあり、かつ該粒子のCV値が20%以下であることを特徴とする請求項第5項記載の異方導電性接着剤。

【請求項9】 核材粒子が、スチレンおよび/または(メタ)アクリル系モノマーから誘導された繰り返し単位を含む重合体粒子であることを特徴とする請求項第5項または第8項記載の異方導電性接着剤。

【請求項10】 前記導電性接着剤が、相対峙する回路基板がTCP (Tape Carrier Package) およびITO電極フィルム液晶基板である基板間の異方導電性接着に用いられる接着剤であることを特徴とする請求項第5項記載の異方導電性接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、加圧接着の際に導電性接触面が増大するように圧潰する導電性粒子およびこの導電性粒子を含有する異方導電性接着剤に関する。さらに

詳しくは本発明は、フィルム液晶基板のような可撓性を有する基板の配線接続用の異方導電性接着に特に適した導電性粒子およびこの導電性粒子を含有する異方導電性接着剤に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】 表面に配線パターンが形成された配線基板を、その配線パターンが対面した状態で接着し、同一基板の配線パターン間には絶縁すると共に、対面する配線パターン間での電気導通性を確保するための接着剤として異方導電性接着剤が知られている。このような異方導電性接着剤は、熱接着性および電気絶縁性を有する接着剤成分中に導電性粒子が分散した接着剤である。この異方導電性接着剤を二枚の配線基板の間に挟んで加熱加圧すると、配線パターンが形成された部分の絶縁性接着剤は横方向に移動してこの配線パターンは導電性粒子で電氣的に接続されるので、異なる基板間での電氣的接続を確保することができる。

【0003】 このような異方導電性接着剤において、導電性粒子としては、金属粒子あるいは硬質の樹脂粒子の表面に導電性金属膜を形成した粒子が使用されている。このような導電性粒子は、通常硬度が高いため、配線パターンとは点接触する。配線パターンは、従来、硬質のガラス板の上に形成されていたので、加熱圧着してもプリント配線基板に形成されている配線パターンが導電性粒子によって損傷を受けることは少なかった。

【0004】 しかしながら、従来の硬質ガラス板からなる基板の他に、昨今では、基板として、フレキシブルプリント配線基板のように比較的柔らかな素材を使用することが多くなってきている。また、液晶表示素子の中には樹脂フィルムからなる基板を有するものがあり、こうしたフィルム液晶のフィルム基板の周縁部には電極が形成されている。

【0005】 こうしたフィルム液晶あるいはフレキシブルプリント配線基板等を他のデバイスと接合する際に前記のような硬質の導電性粒子を含有する異方導電性接着剤を使用すると、硬質の導電性粒子によって電極が破壊することがあり、こうした場合には良好な導電性が確保できないことがある。

【0006】 ところで、このような異方導電性接着剤に配合される導電性粒子に関して、既に多くの提案がなされている。例えば特開昭63-107188号公報には、圧縮強度が5.00kg/cm²以上であり、弾性率が8.0×10³kg/cm²以下である導電性粒子を使用することが開示されている。即ち、ここでは高弾性で高強度の導電性粒子を使用することが開示されており、このような導電性粒子を用いてフィルム液晶等を接着すると、接着の際に電極が破壊されることがある。

【0007】 また、特開昭62-188184号公報には、対置する配線パターンによって挟持されたときに変形する導電性粒子を使用して、この導電性粒子を圧縮変形させる

ことにより配線パターンと導電性粒子との接触面積を増加させて導通信頼性を確保することが開示されている。

【0008】しかしながら、この導電性粒子は弾性変形して配線パターン間の導電性を確保しているため、接着時に、この導電性粒子の有する弾性力によってフィルム状の基板上に配置された配線パターンが破壊されることがある。また、この弾性力によって接着性が保持されない場合、導電性が失われることがある。

【0009】また、特開平4-168736号公報には、相対時する回路に押圧された状態で高分子核材が完全に弾性領域を超えて変形するようにして接着する回路の接触構造体の発明が開示されている。

【0010】しかしながら、通常の高分子材料からなる核材の周囲に導電性膜を有する粒子径 $2\sim 30\mu\text{m}$ 程度の粒子は、圧縮強度が非常に高く、異方導電性接着の際の加熱圧着の際に加える圧力（通常は、 $45\text{Kq}/\text{cm}^2$ 程度）では、こうした導電性粒子を圧潰することは難しい。そして、このような通常の高分子材料からなる核材の周囲に導電性膜が形成された導電性粒子をその弾性限界を超えて変形させようとすると、圧着の際に加えられる圧力によって基板に形成された配線パターンが変形することがあり、またフィルム状の基板の場合には、フィルム状基板の破壊を引き起こすこともあるという問題がある。

【0011】

【発明の目的】本発明は、配線パターンに変形あるいは損傷を与えることなく、通常の異方導電性接着の際に加えられる圧力よりも低い圧力によって圧潰して、相対時する配線パターンを電気的に接続することができる導電性粒子およびこの導電性粒子を含有する異方導電性接着剤を提供することを目的としている。

【0012】

【発明の概要】本発明の導電性粒子は、室温、負荷速度 $0.158\text{gf}/\text{秒}$ の条件で測定した粒子の圧縮破壊強度が $4\text{kqf}/\text{mm}^2$ 以下であり、かつ $120\sim 170^\circ\text{C}$ の温度で $10\sim 30\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で $1\sim 10$ 秒間加圧することにより非塑性的に圧潰される核材粒子の表面に導電性層を有することを特徴としている。

【0013】また、本発明の異方導電性接着剤は、室温、負荷速度 $0.158\text{gf}/\text{秒}$ の条件で測定した粒子の圧縮破壊強度が $4\text{kqf}/\text{mm}^2$ 以下であり、かつ $120\sim 170^\circ\text{C}$ の温度で $10\sim 30\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で $1\sim 10$ 秒間加圧することにより非塑性的に圧潰される核材粒子の表面に導電性層を有する導電性粒子が、 $50\sim 5000$ 個/ mm^2 の量で絶縁性接着剤中に分散されていることを特徴としている。

【0014】本発明の導電性粒子で用いられる核材粒子は、堅くて脆いという特性を有している。従って、この導電性粒子を含有する本発明の異方導電性接着剤を用いて通常の加圧圧着法に従って圧着すると、導電性粒子の

核材粒子が圧潰し、核材表面に形成されている導電性材料によって相対時する配線パターンを導通させることができる。そして、本発明の異方導電性接着剤では、導電性粒子を圧潰するために過度の圧力をかける必要がないので例えばフィルム液晶基板やフレキシブルプリント基板のような硬度の低い基板を圧着する場合にも、電極あるいは基板を変形させたりあるいは損傷を与えることがない。

【0015】

10 【発明の具体的説明】次に本発明の導電性粒子および異方導電性接着剤について具体的に説明する。本発明の導電性粒子は、核材粒子とこの核材粒子の表面に形成された導電性層とからなる。

【0016】本発明の導電性粒子を構成する核材粒子は、圧縮破壊強度が低く、堅く脆いという特性を有している。即ち、本発明の導電性粒子を構成する核材粒子として、図1に示すようにダイヤモンドヘッド1を備えた圧子2と基台3との間に粒子4を配置して、負荷速度 $0.158\text{gf}/\text{秒}$ 、測定温度室温（ 23°C ）の条件で測定した粒子の圧縮破壊強度が $4\text{kqf}/\text{mm}^2$ 以下、好ましくは $3\text{kqf}/\text{mm}^2$ 以下である粒子を使用する。このような圧縮破壊強度を有する粒子を使用することにより、異方導電性接着剤を通常の圧力で圧着することによってこの核材粒子を圧潰することができる。なお、核材粒子の圧縮破壊強度の下限値は、この粒子がその形態を保持することができる程度に低くすることができるが、この核材粒子表面に導電性層を形成する工程あるいは本発明の導電性粒子を絶縁性接着剤中に配合して混合する工程および実装時の仮圧着工程におけるこの粒子にかかる応力を考慮すると、その下限値は $1\text{kqf}/\text{mm}^2$ 以上にすることが好ましい。

【0017】さらに、異方導電性接着剤を用いた加熱圧着の際に確実に圧潰する粒子を芯材としており、本発明の導電性粒子を形成する核材粒子は、 $120\sim 170^\circ\text{C}$ の温度で $10\sim 30\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で $1\sim 10$ 秒間加圧することにより非塑性的に圧潰され、圧力を解除してもその形態はもとには戻らない。

【0018】本発明において「圧潰」とは、図4の圧着後の光学顕微鏡写真に示すように、圧力により、芯材粒子が非塑性的に潰れていることを意味する。この核材粒子は、通常 $2\sim 50\mu\text{m}$ 、好ましくは $5\sim 30\mu\text{m}$ の平均粒子径を有している。また、この核材粒子のC.V.値は、 20% 以下であることが好ましく、さらに 15% 以下であることが特に好ましい。即ち、本発明で使用される核材粒子としては、粒子径が揃った粒子が好ましく使用される。

【0019】このような特性を有する核材粒子は、無機材料あるいは有機材料で形成することができる。この核材粒子は、中実粒子であっても中空粒子であってもよく、さらに、使用しようとする核材粒子の平均粒子径の

1/3~1/100程度の粒子径を有する微細粒子の凝集体であっても良い。

【0020】本発明において、無機材料を用いて核材粒子を形成する場合、ガラス中空粒子、シリカ中空粒子、シラス中空粒子、セラミック中空粒子、シリカ凝集粒子等を使用することができる。

【0021】本発明では、核材粒子として、上記のような無機材料を使用することもできるが、無機材料は比較的硬質であることから、本発明では、この核材粒子として樹脂粒子を使用することが好ましい。

【0022】樹脂粒子は、本質的には圧縮強度が高く、例えば市販されているフェノール粒子の圧縮破壊強度は、少なくとも5~5.5 kgf/mm²程度であり、中実粒子では、この圧縮破壊強度を下回るような粒子は製造しにくい。

【0023】本発明の導電性粒子を形成する核材粒子のうち、樹脂粒子からなる核材粒子は、例えば(メタ)アクリレート系樹脂、ポリスチレン系樹脂、スチレン-(メタ)アクリル共重合体、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂等で形成することができる。

【0024】例えば(メタ)アクリレート系樹脂で核材粒子を形成する場合には、この(メタ)アクリル系樹脂は、(メタ)アクリル酸エステルと、さらに必要によりこれと共重合可能な反応性二重結合を有する化合物および二官能あるいは多官能性モノマーとの共重合体であることが好ましい。

【0025】また、ポリスチレン系樹脂で核材粒子を形成する場合には、このポリスチレン系樹脂は、スチレンの誘導体と、さらに必要によりこれと共重合可能な反応性二重結合を有する化合物および二官能あるいは多官能性モノマーとの共重合体であることが好ましい。

【0026】しかしながら、通常の(メタ)アクリレート系樹脂あるいはポリスチレン系樹脂では高架橋密度の場合は圧縮破壊強度が高く、加熱圧着の際の圧力で導電性粒子が圧潰するようにはならず、また未架橋あるいは低架橋密度の場合には、前述のように仮圧着の際に、導電性粒子が圧潰し、良好な性能が得られないので、本発明では、こうした樹脂に適当な密度で架橋構造を形成して圧縮破壊強度を上記範囲にする。

【0027】本発明の導電性粒子が(メタ)アクリル系樹脂からなる核材粒子を有する場合、この(メタ)アクリル系樹脂としては、(メタ)アクリル酸エステルの(共)重合体が好ましく、さらにこの(メタ)アクリル酸エステル系のモノマーと他のモノマーとの共重合体を使用することもできる。

【0028】ここで(メタ)アクリル酸エステル系のモノマーの例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレ-

ト、ステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-プロピル(メタ)アクリレート、クロロ-2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレートおよびイソボノル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

10 【0029】また、本発明の導電性粒子を形成する核材粒子がポリスチレン系樹脂である場合、スチレン系モノマーの具体的な例としては、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、トリエチルスチレン、プロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、ヘブチルスチレンおよびオクチルスチレン等のアルキルスチレン；フロロスチレン、クロロスチレン、プロモスチレン、ジプロモスチレン、ヨウドスチレンおよびクロロメチルスチレンなどのハロゲン化スチレン；ならびに、
20 ニトロスチレン、アセチルスチレンおよびメトキシスチレンを挙げることができる。

【0030】核材粒子は、上記のような(メタ)アクリル系樹脂またはスチレン系樹脂のいずれかの樹脂単独で形成されていることが好ましいが、これらの樹脂からなる組成物から形成されていてもよい。また、上記(メタ)アクリル酸エステル系のモノマーとスチレン系のモノマーとの共重合体であってもよい。

30 【0031】さらに、この(メタ)アクリル系樹脂またはスチレン系樹脂には、上記のような(メタ)アクリル酸エステル系のモノマーおよび/またはスチレン系のモノマーとさらに必要により共重合可能な他のモノマーとが共重合していてもよい。

【0032】上記のような(メタ)アクリル酸エステル系のモノマーあるいはスチレン系モノマーと共重合可能な他のモノマーの例としては、ビニル系モノマー、不飽和カルボン酸モノマーを挙げることができる。

【0033】ここでビニル系モノマーの具体的な例としては、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルカルバゾール、ビニルアセテートおよびアクリロニトリル；ブタジエン、イソプレンおよびクロロプレン等の共役ジエンモノマー；塩化ビニルおよび臭化ビニル等のハロゲン化ビニル；塩化ビニル、臭化ビニルなどのハロゲン化ビニリデンを挙げることができる。

40 【0034】また、不飽和カルボン酸モノマーの具体的な例としては、(メタ)アクリル酸、 α -エチル(メタ)アクリル酸、クロトン酸、 α -メチルクロトン酸、 α -エチルクロトン酸、イソクロトン酸、チグリン酸およびウンゲリカ酸等の付加重合性不飽和脂肪族モノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸およびヒドロムコン酸
50

等の付加重合性不飽和脂肪族ジカルボン酸を挙げることができる。

【0035】このような樹脂核材粒子に架橋構造を形成するには、二官能あるいは多官能モノマーを使用する。二官能あるいは多官能モノマーの例としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタジアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタントリアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパントリアクリレートおよびジビニルベンゼンを挙げることができる。

【0036】特に本発明においては二官能あるいは多官能モノマーとして、ジビニルベンゼンを使用することが好ましい。核材粒子が(メタ)アクリル系樹脂で形成されている場合、(メタ)アクリル酸エステル系のモノマーを、通常は20~100重量部、好ましくは40~100重量部、スチレン系モノマーを、通常は0重量部以上20重量部未満、好ましくは0~15重量部、ビニル系モノマーを、通常は0~50重量部、不飽和カルボン酸モノマーを通常は0~50重量部の量で(共)重合させた共重合体を使用できる。

【0037】また、核材粒子がスチレン系樹脂の場合、スチレン系モノマーを、通常は20~100重量部、好ましくは40~100重量部、(メタ)アクリル酸エステル系モノマーを、通常は0重量部以上20重量部未満、好ましくは0~15重量部、ビニル系モノマーを、通常は0~50重量部、不飽和カルボン酸モノマーを通常は0~50重量部の量で(共)重合させた共重合体を使用できる。

【0038】また、核材粒子が(メタ)アクリル酸エステル系モノマーとスチレン系モノマーとの共重合体である場合、(メタ)アクリル酸エステル系モノマーが、通常は20~80重量部、好ましくは40~60重量部、スチレン系モノマーが、通常は20~80重量部、好ましくは40~60重量部、ビニル系モノマーを、通常は0~50重量部、不飽和カルボン酸モノマーを通常は0~50重量部の量で(共)重合させた共重合体を使用できる。

【0039】さらに、本発明ではこのような樹脂粒子に架橋構造を形成するために二官能あるいは多官能モノマーを使用することが好ましい。そして、核材粒子の圧縮破壊強度を本発明のようにするためにはこの二官能あるいは多官能モノマーの使用量を調整して適度に架橋構造を形成する。具体的には上記のような圧縮破壊強度を達成するためには、二官能あるいは多官能モノマーを通常は5~50重量部、好ましくは10~30重量部の量で使用する。

【0040】上記の例は、単一の粒子の圧縮破壊強度を本発明の範囲内に調整する方法の一例であり、このような二官能あるいは多官能モノマーを使用する方法に限らず、他の方法を採用することもできる。例えば、本発明で使用する核材粒子の1/3~1/100程度の粒子径を有する樹脂粒子を製造し、これらを凝集させて平均粒子径が2~30 μ m程度の凝集粒子を製造する。こうした凝集粒子は、個々の粒子が吸着力等の比較的弱い係合力で結合されており、このような凝集粒子の内圧縮破壊強度が、4 kgf/mm²以下、好ましくは3 kgf/mm²以下の粒子を使用することができる。

【0041】また、中空樹脂粒子は例えば樹脂の厚さを薄くすれば圧縮破壊強度を低くすることができ、本発明では中空樹脂粒子の内で、例えば樹脂の厚さを薄くして圧縮破壊強度を4 kgf/mm²以下、好ましくは3 kgf/mm²以下に調整した中空樹脂粒子を使用することができる。さらに、こうした中空樹脂粒子の場合には、樹脂の厚さを調整する代わりに、あるいは樹脂の厚さを調整すると共に、上述のように二官能あるいは多官能モノマーを共重合させることにより、圧縮破壊強度を調整することもできる。

【0042】このような核材粒子の表面には導電性層が形成されている。導電性層は、導電性金属、これらの金属を含有する合金、導電性セラミック、導電性金属酸化物またはその他の導電性材料から形成されている。

【0043】導電性金属の例としては、Zn、Al、Sb、U、Cd、Ga、Ca、Au、Ag、Co、Sn、Se、Fe、Cu、Th、Pb、Ni、Pd、BeおよびMgを挙げることができる。また上記金属は単独で用いてもよいし、2種類以上を用いてもよく、さらに他の元素、化合物(例えばハンダ)等を添加してもよい。導電性セラミックの例としては、VO₂、Ru₂O₃、SiC、ZrO₂、Ta₂N、ZrN、NbN、VN、TiB₂、ZrB、HfB₂、TaB₂、MoB₂、CrB₂、B₄C、MoB、ZrC、VCおよびTiCを挙げることができる。また、上記以外の導電性材料としてカーボンおよびグラファイトのような炭素粒子、ならびにITO等を挙げることができる。

【0044】このような導電性材料の中でも共に、導電性層に金を含有させることが好ましい。導電性層に金を含有させることにより、電気抵抗値が低くなると共に、展延性が良好になり、良好な導電性を得ることができる。また、金は硬度が低いので電極に損傷を与えることも少ない。

【0045】このような導電性層は、蒸着法、イオンスパッタリング法、メッキ法、溶射法などの物理的方法、官能基を有する樹脂芯材表面に導電性材料を化学的に結合させる化学的方法、界面活性剤等を用いて芯材の表面に導電性材料を吸着させる方法、芯材を形成する際に導電性粒子を反応系に共存させて芯材の表面に導電性粒子

を析出させながら芯材と導電性層とを同時に形成する方法などにより形成することができる。特に無電解メッキ法によりこの導電性層を形成することが好ましい。このような導電性層は単層である必要はなく、複数の層が積層されているもよい。

【0046】このような導電性層の厚さは通常は0.01~10.0 μ m、好ましくは0.05~5 μ m、さらに好ましくは0.2~2 μ mの範囲内にある。この複合粒子の表面には、さらに絶縁性樹脂からなる絶縁層が形成されているもよい。絶縁層を形成する方法として例えば、ハイブリダイゼーションシステムによりポリフッ化ビニリデンからなる不連続な絶縁層を形成する方法の例を示すと、導電性粒子100重量部に対して2~8重量部のポリフッ化ビニリデンを用い、85~115℃の温度で5~10分間処理する。この絶縁層の厚さは通常は0.1~0.5 μ m程度である。なお、この絶縁層は導電性粒子の表面を不完全に被覆するものであってもよい。

【0047】本発明の異方導電性接着剤では、上記のような導電性粒子が絶縁性接着剤中に分散されている。ここで絶縁性接着剤としては、例えば(メタ)アクリル系接着剤、エポキシ系接着剤、ポリエステル系接着剤、ウレタン系接着剤およびゴム系接着剤を挙げることができる。特に本発明においては(メタ)アクリル系樹脂接着剤を使用することが好ましい。

【0048】このアクリル系樹脂接着剤の例としては、(メタ)アクリル酸エステルと、これと共重合可能な反応性二重結合を有する化合物との共重合体を挙げることができる。ここで使用される(メタ)アクリル酸エステルの例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートおよびグリシジル(メタ)アクリレートを挙げることができる。

【0049】上記のような(メタ)アクリル酸エステルと共重合可能な反応性二重結合を有する化合物の例としては、不飽和カルボン酸モノマー、スチレン系モノマーおよびビニル系モノマー等を挙げることができる。

【0050】ここで不飽和カルボン酸モノマーの例としては、アクリル酸、(メタ)アクリル酸、 α -エチルアクリル酸、クロトン酸、 α -メチルクロトン酸、 α -エチルクロトン酸、イソクロトン酸、チグリン酸およびウンゲリカ酸などの付加重合性不飽和脂肪族モノカルボン

酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸およびジヒドロムコン酸などの付加重合性不飽和脂肪族ジカルボン酸を挙げることができる。

【0051】また、スチレン系モノマーの例としては、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、トリエチルスチレン、プロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、ヘブチルスチレンおよびオクチルスチレン等のアルキルスチレン；フロロスチレン、クロロスチレン、プロモスチレン、ジプロモスチレンおよびヨードスチレンなどのハロゲン化スチレン；さらに、ニトロスチレン、アセチルスチレンおよびメトキシスチレンを挙げることができる。

【0052】さらに、ビニル系モノマーの例としては、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルカルバゾール、ジビニルベンゼン、ビニルアセテートおよびアクリロニトリル；ブタジエン、イソプレンおよびクロロプレン等の共役ジエンモノマー；塩化ビニルおよび臭化ビニル等のハロゲン化ビニル；塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデンを挙げることができる。

【0053】(メタ)アクリル系樹脂接着剤は、上記の(メタ)アクリル酸エステルを通常は60~90重量部、これ以外のモノマーを通常は10~40重量部の量で共重合させて製造される。

【0054】このようなアクリル系接着剤は、通常の方法により製造することができる。例えば上記単量体を有機溶剤に溶解または分散させ、この溶液または分散液を窒素ガスのような不活性ガス置換された反応器中で反応させることにより製造することができる。ここで使用される有機溶媒の例としては、トルエンおよびキシレン等の芳香族炭化水素類、n-ヘキサン等の脂肪族炭化水素類、酢酸エチルおよび酢酸ブチル等のエステル類、n-プロピルアルコールおよびi-プロピルアルコール等の脂肪族アルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンおよびシクロヘキサノン等のケトン類を挙げることができる。上記反応で有機溶媒は(メタ)アクリル系樹脂接着剤形成原料100重量部に対して、通常は、100~250重量部の量で使用される。

【0055】この反応は、重合開始剤の存在下に加熱することにより行われる。ここで使用される反応開始剤の例としては、 α -アジビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイドおよびクメンハイドロパーオキサイド等を挙げることができる。この重合開始剤は、(メタ)アクリル系樹脂接着剤形成原料100重量部に対して通常は0.01~5重量部の量で使用される。

【0056】上記のような有機溶剤における重合反応は、反応液を通常は60~75℃に加熱し、通常は2~10時間、好ましくは4~8時間行われる。こうして製

造された(メタ)アクリル系樹脂接着剤は、反応溶剤から分離して使用することもできるが、生成した樹脂を有機溶剤に溶解または分散させた状態で使用することが好ましい。

【0057】例えば上記のようにして製造された(メタ)アクリル系樹脂接着剤について、200℃の温度で測定した弾性率は、通常は $10^5 \sim 10^7 \text{ dyn/cm}^2$ の範囲内にあり、また、重量平均分子量は通常は10万～100万の範囲内にある。

【0058】このようなアクリル系接着剤中にはアルキルフェノール、テルペンフェノール、変性ロジン、キシレン樹脂のような熱可塑性樹脂を配合してもよく、またエポキシ樹脂等の反応硬化性樹脂を配合しても良く、さらにこうした反応硬化性樹脂のイミダゾール化合物のような硬化剤を配合することもできる。

【0059】本発明の異方導電性接着剤には、上記のような絶縁性接着剤に導電性粒子が $50 \sim 5000 \text{ 個/mm}^2$ 、好ましくは $100 \sim 3000 \text{ 個/mm}^2$ 、より好ましくは $300 \sim 1000 \text{ 個/mm}^2$ の量で分散されている。

【0060】さらに、本発明で使用する絶縁性接着剤中には、フィラーを配合することが好ましい。ここでフィラーとしては絶縁性無機粒子を使用することができ、この例としては、酸化チタン、二酸化珪素、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、酸化アルミニウムおよび三酸化アンチモンを挙げることができる。この絶縁性無機粒子は、通常は $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ の平均粒子径を有している。この絶縁性無機粒子は単独であるいは組み合わせて使用することができる。

【0061】この絶縁性無機粒子は、接着剤中の樹脂成分100重量部に対して、通常は10～100重量部、好ましくは50～80重量部の量で使用される。また、フィラーとして上記無機粒子と共にあるいは無機粒子とは別に、シリコン樹脂粉末を使用することができる。このシリコン樹脂粉末は単独で使用することもできるが、上記無機粒子と併用する場合においては無機粒子としては二酸化珪素(シリカ)が好ましい。

【0062】このようなシリコン樹脂粉末および/または二酸化珪素は(メタ)アクリル樹脂接着剤100重量部に対して通常は10～100重量部、好ましくは50～80重量部の量で使用される。

【0063】フィラーとしてこのようなシリコン樹脂粉末および/または二酸化珪素を上記の量で配合することにより、接着剤の流動性を調整することができ、接着後に加熱しても接着剤が逆流して導通性を阻害することが少なくなる。また、接着の際にプリント基板の端部からの接着剤のはみ出しを防止することができる。このようにシリコン樹脂粉末および/または二酸化珪素を使用することにより、本発明の異方導電性接着剤の耐応力に対する接着信頼性および導通信頼性が向上する。

【0064】本発明の異方導電性接着剤は、上記各成分

を混合することにより製造することができる。本発明の異方導電性接着剤は、シート状(フィルム状)およびベイスト状など種々の形態で使用することができる。このようなシート状にする場合に、このシートの厚さを $10 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内にすることが好ましい。

【0065】例えば本発明の異方導電性接着剤をシート状にするには、例えば、ナイフコーター、コンマコーター、リバースロールコーターおよびグラビアコーター等を使用することができる。

10 【0066】シート状に賦形した本発明の異方導電性接着シートは、例えば図2に示すようにして使用することができる。図2にシート状にした本発明の異方導電性接着剤を用いた基板の接着方法を模式的に示す。

【0067】図1の[a]に示すように、表面に配線パターン19a, 19bが形成された二枚の基板18a, 18bを、この間に配線パターン19a, 19bが対面するように配置し、この配線パターン19a, 19bの間にシート状に成形された本発明の異方導電性接着剤17(異方導電性接着シート)を挟み込む。この異方導電性接着シート17は、アクリル系接着剤からなる絶縁性接着剤21中に、圧縮破壊強度が低い導電性粒子15およびフィラー16が分散されている。

【0068】このように異方導電性接着シート17が配置された基板18a, 18bを、加熱下に、[a]に示す矢印方向に加圧して接着すると、配線パターン19a, 19bの間にある導電性粒子15が最も高い圧力を受けて、この導電性粒子15が圧潰する。導電性粒子15が圧潰した状態を図3に示す。図3において15aは圧潰した導電性粒子を示す。

30 【0069】この加熱圧着の際に基板にかかる圧力は、一般に $30 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ であるが、本発明の導電性粒子は $10 \sim 30 \text{ kg/cm}^2$ の加圧で圧潰する。そして、配線パターンの形成されている部分では、配線パターン19aと配線パターン19bによって圧潰された導電性粒子15aにより配線パターン19aと19bとは導通する。他方、配線パターンが形成されていない部分にある粒子15bにはこうした圧力がかからないので、良好な絶縁性を示す。

40 【0070】上記は本発明の異方導電性接着剤をシート状にして使用する態様を示したが、本発明の異方導電性接着剤が適当な溶剤を含有することにより、ベイスト状で使用することもできる。このベイスト状の異方導電性接着剤は、例えばスクリーンコーター等を利用して基板上に塗布して上記と同様にして使用することができる。

【0071】本発明の異方導電性接着剤は、含有される導電性粒子の圧縮破壊強度が低いので、通常の加圧圧着操作の際に加える圧力よりも低い圧力で圧潰する。従って、フィルム液晶に形成された電極、フレキシブルプリント基板に形成された電極について異方導電する際に、これらの電極を変形させたり損傷を与えることがない。

13

【0072】従って、本発明の異方導電性接着剤は、板状の基板に対する異方導電性接着に用いることは勿論、上述のようなフィルム状基板の異方導電性接着に特に好ましく使用することができる。例えば、本発明の導電性粒子は、相對峙する回路基板がT C P (Tape Carrier Package)およびI T O電極フィルム液晶基板である基板間の異方導電性接着に用いられる粒子として特に好適であり、従って、本発明の導電性接着剤は、相對峙する回路基板がT C P (Tape Carrier Package)およびI T O電極フィルム液晶基板である基板間の異方導電性接着に好適に使用することができる。

【0073】

【発明の効果】本発明の導電性粒子は、圧縮破壊強度が低いので、異方導電性接着の際に通常採用されている圧力より低い圧力で圧潰し、相對峙する基板表面に設けられている電極を圧力方向に導通させることができる。こうして導電性粒子を圧潰することにより、粒子と電極との接触面積が大きくなり良好な導電性を形成するとともに、圧力が加わることにより変形しやすいフィルム状基板に形成された電極を圧力方向に導通させながら接着する用途に使用しても、基板あるいは電極を損傷することがない。

【0074】

【実施例】次に本発明の実施例を示してさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定的に解釈されるべきではない。

【0075】

【実施例1】常法に従いアクリル酸エチルエステル83重量%、アクリル酸-2-エチルヘキシルエステル14重量%およびアクリル酸3重量%を反応溶媒としてトルエンを使用して共重合させて重量平均分子量50万のアクリル系共重合体のトルエン溶液を得た(固形分:35%)。

【0076】このアクリル系共重合体100重量部(固形分換算)に、熱可塑性樹脂(アルキルフェノール変性キシレン樹脂、分子量:1500)30重量部と、熱硬化性樹脂(アルキルフェノール樹脂、分子量:1000)3重量部と、球状シリカ粉末(平均粒子径:1 μ m)35.5重量部と、シリコーン樹脂粉末(平均粒子径:2 μ m)25.9重量部とを混合して絶縁性接着剤を調製した。

【0077】別に、スチレン1.0重量部に対して10重量部のジビニルベンゼン(DVB)で架橋された架橋ポリスチレン粒子を用意した。この架橋ポリスチレン粒子の平均粒子径は21 μ mであり、CV値は12%である。

【0078】この架橋ポリスチレン粒子について、図1に示す装置を用いて室温(23℃)負荷速度0.158gf/秒の条件で圧縮破壊強度を測定したところ、2.420Kgf/mm²であった。

14

【0079】この架橋ポリスチレン粒子にニッケルを0.4 μ mの厚さで無電解メッキし、次いで金を0.2 μ mの厚さで無電解メッキして平均粒子径21.6 μ mの導電性粒子を製造した。この導電性粒子のCV値は13%であった。

【0080】上記の導電性粒子を絶縁性接着剤中のアクリル系共重合体100重量部に対して40重量部の割合で配合して異方導電性接着剤組成物を得た。こうして得られた異方導電性接着剤組成物を剥離性支持体上に塗布して乾燥させることにより厚さ30 μ mの異方導電性接着剤シートを得た。この異方導電性接着剤シートには500個/mm²の導電性粒子が含有されている。

【0081】図5に示すように、200 μ mピッチに銅箔32を並べた50 μ m厚さのポリイミドフィルム31と、一方の面にI T O電極35が形成されているプラスチックフィルム34を接着剤36を介して偏光フィルム33の表面に貼着させたフィルム液晶基板36との間とを銅箔31とI T O電極35とが向き合うように配置し、上記のようにして得られた異方導電性接着剤シート30を、この間に挟んで、下記【I】および【II】の圧着条件で加圧圧着した。

【0082】【I】160℃×20kg/cm²×5秒【II】130℃×20kg/cm²×10秒

上記のようにして加熱圧着した試料を、23℃で1日間放置した後、上下電極間の初期導通抵抗値、湿潤条件に放置した後の導電性(耐湿後導通抵抗値)、および、10mm幅での90°剥離強さ(引っ張り速度:20mm/分)

(初期接着力および耐熱後接着力)を下記の条件で測定した。結果を表1に示す。

【0083】また、加熱圧着前の導電性粒子の状態および加熱圧着後の圧潰された導電性粒子の状態の光学顕微鏡写真(×300)を図4に示す。

【初期導通抵抗値】圧着後、23℃で1日間放置した後の導通抵抗値を測定した。

【耐湿導通抵抗値】試料を60℃、90%RHの条件で14日間放置した後の導通抵抗値を測定した。

【0084】なお、本発明において、特に限定しない限り、「初期導通抵抗値」および「耐湿導通抵抗値」は、基板表面の全面にI T Oを蒸着したフィルム基板に200 μ mピッチに銅箔を並べたポリイミドフィルム回路を接合したときの2ピン間の導通抵抗値である。

【初期接着力】圧着後、23℃で1日間放置した後の引っ張り速度20mm/分で10mm幅における90°剥離強さを測定した。

【耐熱接着力】試料を85℃、DRYの条件で14日間放置した後の引っ張り速度20mm/分で10mm幅における90°剥離強さを測定した。

【0085】

【実施例2】実施例1において、導電性粒子としてメチルメタクリレート100重量部に対して10重量部のエ

チレングリコールジメタクリレート (EDMA) を使用して架橋したポリメチルメタクリレート粒子を使用した以外は同様にして異方導電性接着シートを製造した。この異方導電性接着シートには4000個/mm²の導電性粒子が含有されている。

【0086】このポリメチルメタクリレート粒子の平均粒子径は9.6μm、CV値は18%であり、圧縮破壊強度は3.009Kgf/mm²であった。またこのポリメチルメタクリレート粒子の表面に形成されたニッケルメッキ層の厚さは0.4μm、金メッキ層の厚さは0.2μmであり、こうしてメッキ層が形成された導電性粒子の平均粒子径は10.2μm、CV値は16%であった。

【0087】上記のようにして加熱圧着した試料について実施例1と同様にして初期導通抵抗値、耐湿後導通抵抗値、初期接着力および耐熱後接着力を測定した。結果を表1に示す。

【0088】

*
表1

*【比較例1】実施例1において、導電性粒子としてフェノール樹脂粒子を使用した以外は同様にして異方導電性接着シートを製造した。この異方導電性接着シートには4000個/mm²の導電性粒子が含有されている。

【0089】このフェノール樹脂粒子の平均粒子径は10μm、CV値は10%であり、圧縮破壊強度は5.220Kgf/mm²であった。またこのフェノール樹脂粒子の表面に形成されたニッケルメッキ層の厚さは0.4μm、金メッキ層の厚さは0.2μmであり、こうしてメッキ層が形成された導電性粒子の平均粒子径は10.6μm、CV値は9%であった。

【0090】上記のようにして加熱圧着した試料について実施例1と同様にして初期導通抵抗値、耐湿後導通抵抗値、初期接着力および耐熱後接着力を測定した。結果を表1に示す。

【0091】

【表1】

	圧着条件	初期導通抵抗値 (Ω)	耐湿後導通抵抗値 (Ω)	初期接着力 (g/10mm)	耐熱後接着力 (g/10mm)	導電性粒子の潰れ状態 ※1)
実施例1	[I]	20	30	700	870	潰れている
	[II]	20	25	780	890	
実施例2	[I]	30	50	710	850	潰れている
	[II]	20	30	800	900	
比較例1	[I]	100	1K以上	680	860	潰れていない (ITO配線部の一部にクラック発生)
	[I]	※2) 50~1K以上	400~1K以上	700	900	

【0092】註)※1) 導電性粒子の潰れ状態は、光学顕微鏡写真による観察結果である。

※2) この導通抵抗値の上昇はITO配線部が一部断線したことによる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の導電性粒子の圧縮破壊強度を測定する装置を模式的に示す断面図である。

【図2】図2は、本発明の異方導電性接着剤を用いた接着方法を模式的に示す図である。

【図3】図3は、本発明の異方導電性接着剤を用いて接着された電極部分の拡大図である。

【図4】図4は、実施例1で用いた導電性粒子の圧潰される前後の粒子の状態を示す写真である。

【図5】図5は、実施例で測定したフィルム液晶の基板における導通性および接着力の測定方法を示す断面図である。

【符号の説明】

1…導電性粒子

16…フィラー

17, 30…異方導電性シート

18…基板

19…電極

21…絶縁性接着剤

31…ポリイミドフィルム

32…銅箔

33…偏光板

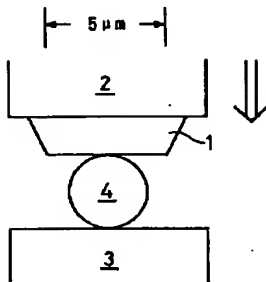
17
34...プラスチックフィルム基板
35...ITO電極

* 36...接着剤

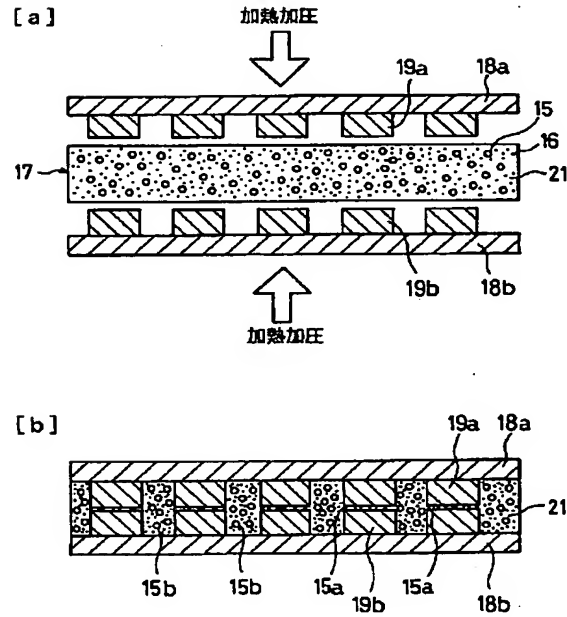
*

18

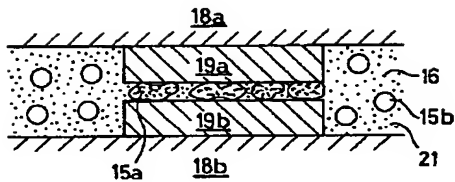
【図1】



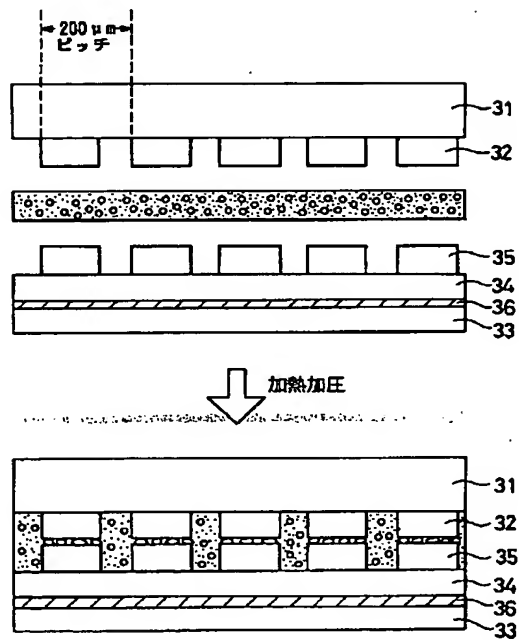
【図2】



【図3】



【図5】



【図4】

圧着前

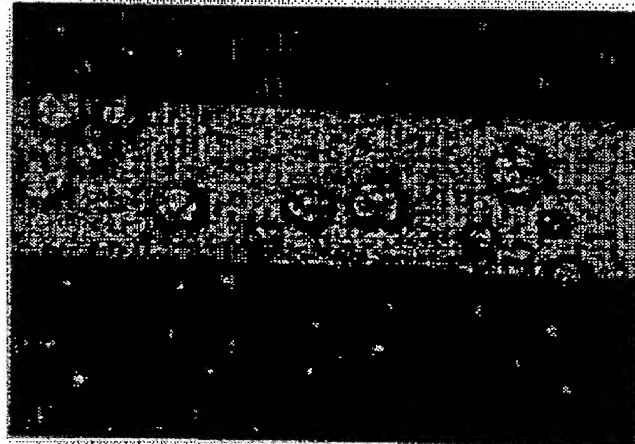
鏡面代用写真



写真

×300

圧着後



写真

×300

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.